

(11)Publication number : 09-235566

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl.

C10G 45/02  
B01J 23/88  
C10G 45/08  
// C07B 61/00

(21)Application number : 08-068986

(71)Applicant : MITSUBISHI OIL CO LTD

(22)Date of filing : 01.03.1996

(72)Inventor : HATANAKA SHIGETO  
SADAKANE OSAMU  
MIYAMA TADAO  
HIKITA SATORU

#### (54) DESULFURIZATION OF CATALYTICALLY CRACKED GASOLINE

##### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To conduct the subject desulfurization in a high desulfurization rate stably for a long period by treating catalytically cracked gasoline with a deoxygenation apparatus followed by conducting hydrogenating desulfurization to enable prevention of producing peroxides as a cause of decline in catalytic activity.

**SOLUTION:** Catalytically cracked gasoline containing dissolved oxygen is first treated with a deoxygenation apparatus to effect the dissolved oxygen level of the gasoline to  $\leq 5$ ppm, and the resultant gasoline is heated and brought into contact with a desulfurization catalyst to conduct hydrogenating desulfurization of the cracked gasoline. The above deoxygenation apparatus is pref. a deoxygenation column. Besides, it is preferable that the maximum temperature of feedstock oil in a feedstock oil feed/heating apparatus for the desulfurization reactor is  $\leq 250^{\circ}\text{C}$  and the hydrogen partial pressure in the apparatus at  $< 25\text{kg/cm}^2$ .

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	09.07.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	05.10.2004
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3851372
[Date of registration]	08.09.2006
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2004-022537
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	02.11.2004
[Date of extinction of right]	

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-235566

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 45/02		9547-4H	C 1 0 G 45/02	
B 0 1 J 23/88			B 0 1 J 23/88	M
C 1 0 G 45/08		9547-4H	C 1 0 G 45/08	Z
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-68986

(22)出願日 平成8年(1996)3月1日

(71)出願人 000005991

三菱石油株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 畑中 重人

神奈川県横浜市旭区今宿東町832-1 サ

ニービル今宿26-102

(72)発明者 定兼 修

東京都大田区中央8-35-11

(72)発明者 深山 忠夫

神奈川県三浦市初声町下宮田865-33

(72)発明者 引田 覚

東京都墨田区業平4-10-6-305 和泉ビル

(54)【発明の名称】 接触分解ガソリンの脱硫方法

(57)【要約】

【課題】 溶存酸素とオレフィンの反応によって生じるパーオキサイドによる脱硫触媒の活性劣化を防止しつつ、しかも高い脱硫率で長期間安定して脱硫を行うことができる接触分解ガソリンの脱硫方法を提供する。

【解決手段】 溶存酸素を含有する接触分解ガソリンを脱酸素塔等の脱酸素装置で処理し、溶存酸素濃度を5重量ppm以下としてから水素化脱硫を行う。脱酸素塔は原料油中の溶存酸素を水素等のガスによるストリッピングで除去する方法で、従来の様式のものがそのまま使用できる。また、脱硫触媒及び水素化脱硫処理条件も石油精製の分野で通常使用されている触媒及び条件がそのまま適用できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶存酸素を含有する接触分解ガソリンを水素化脱硫する際に、原料油中に溶存している酸素を5重量ppm以下となるように脱酸素装置にて除去し、その後原料油を加熱して脱硫触媒に接触させることを特徴とする接触分解ガソリンの脱硫方法。

【請求項2】 脱酸素装置が脱酸素塔であることを特徴とする請求項1記載の接触分解ガソリンの脱硫方法。

【請求項3】 反応器への原料油供給加熱装置での原料油最高温度が250℃以下であることを特徴とする請求項2記載の接触分解ガソリンの脱硫方法。

【請求項4】 反応器への原料油供給加熱装置での原料油最高温度部分における水素分圧が25kg/cm<sup>2</sup>未満であることを特徴とする請求項3記載の接触分解ガソリンの脱硫方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は溶存酸素を含有する接触分解ガソリンの脱硫方法に関する。より詳しくは、硫黄化合物およびオレフィン成分を含有する接触分解ガソリンを触媒を用いて水素化脱硫処理する際に、溶存酸素とオレフィンの反応によって生じるパーオキサイドによる脱硫触媒の活性劣化を防止しつつ、しかも高い脱硫率を達成することができる脱硫方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】石油精製分野においてオレフィン成分を多量に含有する高オクタン価ガソリン材源として接触分解ガソリンがある。これは、重質石油留分、例えば減圧軽油あるいは常圧残油等の原料油を接触分解し、接触分解生成物を回収、蒸留することによって得られるガソリン留分で、自動車ガソリンの主要な混合材源の一つとして使われている。接触分解ガソリンの沸点は20～250℃程度であり、オレフィン、芳香族を多く含有した高オクタン価基材である。

【0003】ところが、上記接触分解の原料油は、もともと硫黄化合物の含有量が比較的多く、これをそのまま接触分解処理した場合は、接触分解生成物の硫黄化合物含有量も多くなってしまう。硫黄分の少ない原料油はそのまま接触分解する場合もあるが、硫黄分が多い場合は、原料油を予め脱硫処理した後に接触分解してガソリンを製造する場合も多い。硫黄分の多い接触分解ガソリンを自動車ガソリンの混合材源として使用すれば環境への影響が問題になる恐れがある。

【0004】脱硫処理としては、従来から石油精製の分野において行われている水素化脱硫処理が一般的で、これは高温および加圧した水素雰囲気中で、脱硫すべき原料油を適当な水素化脱硫処理触媒に接触させるものである。接触分解の原料油である減圧軽油や常圧残油等の水素化脱硫処理の場合、水素化脱硫処理触媒はVI族および

VIII族元素、例えばクロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケルなどを、適当な担体、例えばアルミナ上に担持したものが用いられる。また、水素化脱硫処理の条件としては、一般に、温度約300～400℃、水素分圧約30～200kg/cm<sup>2</sup>、液空間速度(LHSV)約0.1～101/hrが採用されている。

【0005】しかしながら、接触分解装置の原料油である減圧軽油や常圧残油等の重質石油留分の水素化脱硫処理の場合は、処理条件が上記のとおり高温、高压であるため、装置の設計条件が過酷なため建設費が高く、脱硫処理を行わない原料油を接触分解している場合もある。また、脱硫処理されている場合でも、接触分解装置の増強のみがなされ、原料油の脱硫が充分おこなわれていないこともある。したがって、接触分解ガソリンの中には、原料油が脱硫処理されている場合で30～300重量ppm(全留分)、原料油が脱硫処理されていない場合は50～数千重量ppm(全留分)におよぶ硫黄が含有されており、近年の環境規制強化に対応が難しくなりつつある。

【0006】接触分解ガソリンを直接水素化脱硫処理することもできるが、この場合は、接触分解ガソリン中に含有されるオレフィン成分が水素化され、その含有量が減少するため、オクタン価が低下してしまうという問題がある。そのため、オレフィンの水素化を防止するため、水素分圧30kg/cm<sup>2</sup>以下の比較的低圧、300℃以下の比較的低温で反応される場合が多い。触媒は反応開始初期において脱硫活性およびオレフィンの水素化活性が高いので、200～250℃の比較的低温で反応を開始し、触媒の活性低下とともに温度を上昇させてゆくのが一般的である。

【0007】硫黄化合物およびオレフィン成分を含有する接触分解ガソリンの水素化脱硫に用いられる触媒は、他の脱硫触媒と同様、VIII族およびVI族元素、例えばクロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケルなどを、適当な基材、例えばアルミナ上に担持したものが用いられる。この触媒は予備硫化して活性化するが、予備硫化方法としてはナフサの脱硫触媒と同様の方法を用いることができる。つまり、ナフサにジメチルジスルフィド等の硫黄化合物を混合して、水素とともに150～350℃に加熱し、触媒が充填されている反応塔へ通油する方法が一般的である。ジメチルジスルフィド等の硫黄化合物は、触媒の活性金属表面で水素と反応して硫化水素に転化し、硫化水素と活性金属はさらに反応して脱硫反応に活性な金属硫化物となる。

【0008】接触分解ガソリンをオレフィンを極力水素化せずに脱硫のみを行う反応は研究段階であり、稼働している実装置はほとんどないが、発明者らが接触分解ガソリンを脱硫反応を行うため加熱すると、熱交換器に汚れが析出したばかりでなく、脱硫活性が急速に低下する

問題点に遭遇した。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】発明者らがその原因を調べたところ、接触分解ガソリン中の溶存酸素がオレフィンと反応してパーオキシドを生成し、これが加熱によって熱交換器を汚すだけではなく、触媒の活性点に吸着して活性を低下させることがわかった。酸素の溶存原因としては、接触分解反応ではチオール類が生成するため、後段にスウィートニング装置を設置してチオール類をジスルフィドとして腐食性をなくしているのが一般的であり、スウィートニング工程では、アルカリ溶液と接触分解ガソリンを接触させるためエアレーションを行う場合が多く、これにより酸素が接触分解ガソリンに溶解するためである。また、輸送中やタンクに在庫しているうちに酸素が溶解する場合もある。これらの酸素は、接触分解ガソリン中のオレフィンなどと反応して着色し、貯蔵安定性を低下させたりするため、酸化防止剤が通常添加されている。溶存酸素量は温度によってことなるが、通常20～100重量ppm程度含有されている。本発明の目的は、溶存酸素とオレフィンの反応によって生じるパーオキシドによる脱硫触媒の活性劣化を防止しつつ、しかも高い脱硫率で長期間安定して脱硫を行うことができる脱硫方法を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、触媒の活性劣化の原因がパーオキシドであることをつきとめ、接触分解ガソリンを水素化脱硫処理する際に、原料油中に溶存している酸素を脱酸素装置にて除去し、その後原料油を加熱して脱硫触媒に接触させることによりパーオキシドの生成が防止できるため、触媒の活性劣化が極めて効果的に防止できることを見だし、本発明を完成するにいたった。

【0011】具体的には、溶存酸素を含有する接触分解ガソリンを脱酸素装置で処理し、溶存酸素濃度を5重量ppm以下としてから水素化脱硫するもので、脱酸素装置としては脱酸素塔等が使用できる。脱酸素塔は原料油中の溶存酸素を水素等のガスによるストリッピングで除去する方法で、従来の様式のものをそのまま使用できる。溶存酸素の濃度は低いほど好ましいが、5重量ppm以下であれば十分本発明の効果を発揮することができる。

【0012】脱酸素塔はナフサの接触改質装置の前処理装置である水素化精製装置に加熱炉や熱交換器の汚れ防止の目的で装備されることがある。この場合の水素化精製装置では、接触改質触媒を硫黄の被毒から保護するために脱硫を十分行う必要があるので反応温度が250～350℃と高温である。そのため、溶存酸素が存在すると微量含まれる不安定物質と反応してラジカルを生成し、このラジカルが原料の分解および重合を促進して加

熱炉や熱交換器に汚れを生じる。これを防止する目的で脱酸素塔が設置されている。

【0013】一方、接触分解ガソリンはオレフィンの水素化を極力抑えるために低温で反応される特徴があり、本発明においては、ラジカルの生成防止が目的ではなく、原料油中に10～30容量%程度と多量に含有されているオレフィンと酸素とが反応して生成するパーオキシドの生成を防止し、パーオキシドの触媒活性点吸着によって生じる活性低下防止を目的としたものであり、従来の装置とは本質的に異なる作用効果である。パーオキシドの生成は常温でも進行するが、温度が高いほど生成しやすい。また、水素存在下で250℃以上にパーオキシドが加熱されると分解するので、原料油加熱工程部分で250℃以上に加熱されている場合は触媒失活に与える影響は小さくなる。パーオキシドの水素による分解は水素分圧が高いほど進行しやすいが、水素分圧が25kg/cm<sup>2</sup>未満の場合は進行が遅くなるので脱酸素装置を設置することが好ましい。

【0014】触媒は反応開始初期に活性が高いので250℃以下の低温で反応を開始する場合が多いが、この場合本発明により触媒の劣化が小さくなり触媒の使用可能期間が長くなる。本発明においても触媒の活性は徐々に低下し、やがて250℃を超える温度で脱硫反応を行わせることが必要となる。このように脱硫反応の温度が250℃を超えた場合は脱酸素装置の使用を停止してもさしつかえないが、ラジカル生成に起因する加熱炉や熱交換器の汚れ防止効果があるので使用を続けることもできる。

【0015】本発明に使用する触媒は多孔性無機酸化物担体に脱硫活性金属を担持させた、石油精製の分野において通常用いられている水素化脱硫触媒を用いることができる。多孔性無機酸化物担体としては、例えばアルミナ、シリカ、チタニア、マグネシア等が挙げられ、これらの単独または混合物の形で用いることができる。好ましくはアルミナ、シリカーアルミナが選択される。また、コーク析出を防止する目的で担体にカリウム等のアルカリ金属を含有させた触媒も、本発明に使用する触媒としては大変好ましい。

【0016】脱硫活性金属としては、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケルが挙げられ、これらの単独または混合物の形で用いることができる。好ましくはコバルトモリブデン、あるいはニッケルコバルトモリブデンが選択される。これらの金属は担体上に金属、酸化物、硫化物、またはそれらの混合物の形態で存在できる。活性金属の担持方法としては含浸法、共沈法等の公知の方法を用いることができる。

【0017】反応塔の形式にはとくに限定はないが、固定床並流下降流方式が好ましい。これらの個々の操作は石油精製の分野では公知であり、任意に選択して行うことができる。

10

20

30

40

50

## 【0018】

【実施例】本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

(実施例) 固定床・並流下降流式の小型反応装置に、アルミナ担体に4.5重量%CoOと16重量%MoO<sub>3</sub>を担持した1/16インチ・押し出し成型市販触媒を100ml充填した。5重量%のジメチルジスルフィドを加えた30~150℃の直留ガソリン留分を用いて、300℃、圧力15kg/cm<sup>2</sup>、LHSV2 1/h、水素/油比500scf/bblで予備硫化を5時間行った。硫化終了後、常圧残油を含む原料油を接触分解して得られた80~210℃留分の接触分解ガソリン(密度0.776g/cm<sup>3</sup>@15℃、硫黄分192重量ppm、オレフィン分33容量%)を用いて脱硫反応試験を行った。反応条件は230℃、水素分圧10kg/cm<sup>2</sup>、LHSV3.5 1/h、水素/油比1000scf/bblとし、原料接触分解ガソリンは101の供給用タンクの底から100ml/分のN<sub>2</sub>でバブリングしながら酸素を除去しつつ反応した。バブリング5時間後の溶存酸素濃度は2重量ppmであった。反応

開始1日後の脱硫率は78.6%であり、30日後の脱率は71.2%であった。

【0019】(比較例) 実施例と同一の反応装置および触媒を用い、同様の予備硫化を施した。予備硫化後、実施例と同一の反応条件および原料油で脱硫反応試験を行った。その他の条件および使用した接触分解ガソリンは実施例と同一である。原料接触分解ガソリンは大気に解放された101の供給用タンクからおこない、N<sub>2</sub>バブリングはしなかった。反応開始1日後の溶存酸素濃度は30重量ppmであった。反応開始1日後の脱硫率は78.1%であり、30日後の脱率は64.2%であった。

## 【0020】

【発明の効果】 溶存酸素を含有する接触分解ガソリンを水素化脱硫する際に、原料油中に溶存している酸素を5重量ppm以下となるように脱酸素装置にて除去し、その後原料油を加熱して脱硫触媒に接触させることを特徴とする接触分解ガソリンの脱硫方法硫本発明の方法を適用することにより、パーオキサイドによる活性の低下を抑えて長期にわたって触媒を使用することができる。